

**Family list****13** family members for:**JP9043896**

Derived from 9 applications.

[Back to JP9](#)

- 1 Toner for developing electrostatic image and process for production thereof**  
Publication info: **CN1121632C C** - 2003-09-17  
**CN1166625 A** - 1997-12-03
- 2 Toner for developing electrostatic image and process for production thereof**  
Publication info: **DE69611569D D1** - 2001-02-22
- 3 Toner for developing electrostatic image and process for production thereof**  
Publication info: **DE69611569T T2** - 2001-06-28
- 4 Toner for developing electrostatic image and process for production thereof**  
Publication info: **EP0743564 A2** - 1996-11-20  
**EP0743564 A3** - 1997-06-11  
**EP0743564 B1** - 2001-01-17
- 5 TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF**  
Publication info: **HK1011734 A1** - 2001-09-21
- 6 TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION**  
Publication info: **JP3200362B2 B2** - 2001-08-20  
**JP9043896 A** - 1997-02-14
- 7 A TONER FOR STATIC CHARGE IMAGE AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF**  
Publication info: **KR191289 B1** - 1999-06-15
- 8 Toner for developing electrostatic image**  
Publication info: **US5795694 A** - 1998-08-18
- 9 Toner for developing electrostatic image and process for production thereof**  
Publication info: **US5863697 A** - 1999-01-26

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (1500)

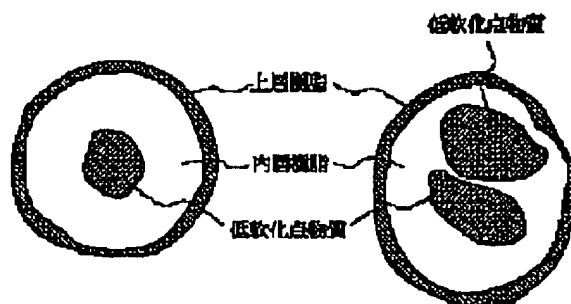
## TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP9043896  
**Publication date:** 1997-02-14  
**Inventor:** UCHIYAMA MASAKI; NAKAMURA TATSUYA; YANAI SHINYA  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
- international: **G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087**  
- european:  
**Application number:** JP19960124627 19960520  
**Priority number(s):** JP19960124627 19960520; JP19950144229 19950519

Report a data error here

### Abstract of JP9043896

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a toner excellent in durability and triboelectric chargeability, less liable to cause fogging or scattering and having improved stability of chargeability at the time of use repeated many times. **SOLUTION:** This toner contains toner particles contg. at least a bonding resin and a colorant. Each of the toner particles has a low softening point material forming at least an inner part, an inner layer coating the inner part and an upper layer coating the inner part and the inner layer. The material of the inner part and the materials of the inner and upper layers can be discriminated from one another by a triuthenium tetroxide and triosmium tetroxide dyeing method.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (1500)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43896

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>            | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所                           |
|--------------------------------------|------|--------|--------------|----------------------------------|
| G 0 3 G 9/08<br>9/087                |      |        | G 0 3 G 9/08 | 3 6 5<br>3 2 5<br>3 3 1<br>3 7 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 17 頁) 最終頁に続く |      |        |              |                                  |

|              |                 |          |  |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平8-124627     | (71) 出願人 | 000001007<br>キヤノン株式会社<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日     | 平成8年(1996)5月20日 | (72) 発明者 | 内山 正喜<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内        |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-144229     | (72) 発明者 | 中村 達哉<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内        |
| (32) 優先日     | 平7(1995)5月19日   | (72) 発明者 | 谷内 信也<br>東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内        |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)        | (74) 代理人 | 弁理士 丸島 儀一                                  |

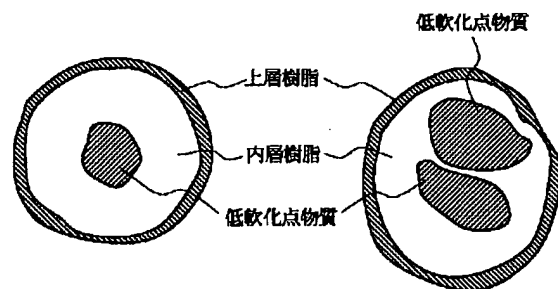
## (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、多数枚耐久性、摩擦帯電性に優れ、カブリやトナー飛散が少なく、多数枚耐久時における帯電性の安定性が向上している静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、少なくとも内部を形成している低軟化点物質と、該内部を被覆している内層と、該内部及び該内層を被覆している上層とを有し、該内部と該内層と該上層とが四三酸化ルテニウム及び四三酸化オスニウム染色法により識別し得る材料で構成されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

トナー粒子の断面



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、

該トナー粒子は、少なくとも、内部を形成している低軟化点物質と、該内部を被覆している内層と、該内部及び該内層を被覆している上層とを有し、該内部と該内層と該上層とが四三酸化ルテニウム及び四三酸化オスニウム染色法により識別し得る材料で構成されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 内部を形成する低軟化点化合物は重量平均分子量が300～1,500であり、重量平均分子量／数平均分子量の比が1.5以下であり、DSC吸熱曲線における吸熱メインピークの値が55～120℃であり、接線離脱温度が40℃以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 内層は、ビニル重合体或いはビニル共重合体で形成されている請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 内層は、ガラス転移点が50℃を超えて100℃未満であるスチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体で形成されている請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 上層は、ポリエステル樹脂又はその誘導体で形成されている請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 上層はガラス転移点が55～80℃であるビスフェノール系ポリオールと芳香族系多価カルボン酸から生成されたポリエステル系樹脂を有している請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 トナー粒子が、低軟化点物質を5～30重量%含有している請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 上層は厚さが、0.01～0.5μmである請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 トナー粒子は形状係数SF-1が100～150である請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 トナー粒子は形状係数SF-1が100～125である請求項9に記載のトナー。

【請求項11】 トナーは、重量平均粒径が3～8μmであり、個数変動係数が35%以下である請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 トナー粒子が、水性媒体中で重合性単量体を重合することにより直接的に生成された重合トナー粒子である請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 内部を形成する低軟化点物質は重量平均分子量が300～1,500であり、重量平均分子量／数平均分子量の比が1.5以下であり、DSC吸熱曲

線における吸熱メインピークの値が55～120℃であり、接線離脱温度が40℃以上であり、

内層は、ビニル重合体或いはビニル共重合体で形成されており、

上層は、ポリエステル樹脂又はその誘導体で形成されている請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 内層は、ガラス転移点が50℃を超えて100℃未満であるスチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体で形成されており、

上層はガラス転移点が55～80℃であるビスフェノール系ポリオール芳香族系多価カルボン酸から生成されたポリエステル系樹脂を有している請求項13に記載のトナー。

【請求項15】 トナー粒子は、低軟化点物質を5～30重量%含有している請求項13又は14に記載のトナー。

【請求項16】 トナー粒子は低軟化点物質を10～30重量%含有している請求項15に記載のトナー。

【請求項17】 上層は厚さが、0.01～0.5μmであり、トナー粒子は形状係数SF-1が100～150である請求項15又は16に記載のトナー。

【請求項18】 トナー粒子は形状係数SF-1が100～125である請求項17に記載のトナー。

【請求項19】 トナーは、重量平均粒径が3～8μmであり、個数変動係数が35%以下である請求項18に記載のトナー。

【請求項20】 トナー粒子が、水性媒体中で重合性単量体を重合するより直接的に生成された重合トナー粒子である請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 低軟化点物質は、エステルワックスであり、DSC吸熱曲線における、吸熱メインピークの値が温度60乃至90℃にあり、吸熱メインピークの半値幅が10℃以内である請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 エステルワックスは吸熱メインピークの値が温度60乃至85℃にあり、吸熱メインピークの半値幅が5℃以内である請求項21に記載のトナー。

【請求項23】 重合性単量体、着色剤、低軟化点物質、極性基を有する樹脂及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体中へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、

粒子中の重合性単量体を重合してトナー粒子を生成し、低軟化点物質の吸熱メインピーク温度よりも5℃以上高く、極性基を有する樹脂のガラス転移温度よりも5℃以上高い温度に水系媒体を加熱し、

次いで、毎分2℃以下の冷却速度で水系媒体を50℃以下に冷却し、トナー粒子を水系媒体から浮遊してトナー粒子を生成するトナーの製造方法であり、

該トナー粒子は、少なくとも、内部を形成している低軟化点物質と、該内部を被覆している内層と、該内部及び該内層を被覆している上層とを有し、該内部と該内層と該上層とが四三酸化ルテニウム及び四三酸化オスニウム染色法により識別し得る材料で構成されていることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項24】 重合性単量体の重合後に重合性単量体の重合体又は共重合体の理論ガラス転移温度よりも5℃以上高い温度に水系媒体を加熱する請求項23に記載のトナーの製造方法。

【請求項25】 内部を形成する低軟化点化合物は重量平均分子量が300～1,500であり、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5以下であり、DSC吸熱曲線における吸熱メインピークの値が55～120℃であり、接線離脱温度が40℃以上である請求項23又は24に記載のトナーの製造方法。

【請求項26】 内層は、ビニル重合体或いはビニル共重合体で形成されている請求項23乃至25のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項27】 内層は、ガラス転移点が50℃を超えて100℃未満であるスチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体で形成されている請求項23乃至26のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項28】 上層は、ポリエステル樹脂又はその誘導体で形成されている請求項23乃至27のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項29】 上層はガラス転移点が55～80℃であるビスフェノール系ポリオールと芳香族系多価カルボン酸から生成されたポリエステル系樹脂を有している請求項23乃至28のいずれかに記載のトナー製造方法。

【請求項30】 トナー粒子が、低軟化点物質を5～30重量%含有している請求項23乃至29のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項31】 上層は厚さが、0.01～0.5μmである請求項23乃至30のいずれかに記載のトナー製造方法。

【請求項32】 トナー粒子は形状係数SF-1が100～150である請求項23乃至31のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項33】 トナー粒子は形状係数SF-1が100～125である請求項32に記載のトナーの製造方法。

【請求項34】 トナーは、重量平均粒径が3～8μmであり、個数変動係数が35%以下である請求項23乃至33のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項35】 内部を形成する低軟化点物質は重量平均分子量が300～1,500であり、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5以下であり、DSC吸熱曲

線における吸熱メインピークの値が55～120℃であり、接線離脱温度が40℃以上であり、

内層は、ビニル重合体或いはビニル共重合体で形成されており、

上層は、ポリエステル樹脂又はその誘導体で形成されている請求項23乃至34のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項36】 内層は、ガラス転移点が50℃を超えて100℃未満であるスチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチレン-メタクリル共重合体で形成されており、

上層はガラス転移点が55～80℃であるビスフェノール系ポリオールと芳香族系多価カルボン酸から生成されたポリエステル系樹脂を有している請求項23乃至35のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項37】 低軟化点物質は、エステルワックスであり、DSC吸熱曲線における、吸熱メインピークの値が温度60乃至90℃にあり、吸熱メインピークの半値幅が10℃以内である請求項23乃至36のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項38】 エステルワックスは吸熱メインピークの値が温度60乃至85℃にあり、吸熱メインピークの半値幅が5℃以内である請求項37に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像を現像用に用いられる、加熱加圧定着に適する静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報、及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く、多くの方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで、該静電荷像をトナーに用いて現像してトナー画像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱圧力、或いは溶剤蒸気等により定着し、複写画像又はプリント画像を得るものである。

【0003】トナーを用いて現像する方法、或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。従来、これらの目的に用いるトナーは、一般に熱可塑性樹脂中に染料及び/又は顔料から成る着色材を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造されてきた。

【0004】これらの製造方法では、かなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限がある。例えば、着色剤分散樹脂組成物が十分に脆く、経済的に可能な製造装

置で微粉碎し得るものでなければならない。ところが、着色剤分散樹脂組成物を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に、比較的大きな粒子がこれに含まれるという問題が生じる。

【0005】更に、このように脆性の高い材料は、現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受け易い。この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ均一に良好に分散することは困難であり、その分散の度合いによっては、カブリの増大、画像濃度の低下、トナーの混色性、或いは透明性の低下の原因となる。トナー粒子の破断面に着色剤が露出することにより、トナーの現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0006】一方、これら粉砕法により生成されたトナーの問題点を克服する為に、特公昭36-10231号公報、特公昭42-10799号公報、及び特公昭51-14895号公報等には、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解又は分散せしめて、単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する水系媒体へ適当な攪拌機を用いて分散し、重合性単量体を重合し、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0007】この方法は、粉砕工程が含まれていない為に、トナー粒子に脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することが出来、又、トナー粒子表面への着色剤の露出が生じず、均一な摩擦帯電性を有する。分級工程の省略も可能になる為に、エネルギーの節約、製造時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果が大い。

【0008】しかしながら、この様な製造方法であってもトナー粒子を微粒子化した場合、着色剤がトナー粒子表面に露出し易くなり、着色剤の影響が生じ易くなる為に、帯電の均一性が低下し、現像特性の変動を招き易くなる。

【0009】そして、その現象は、特に高温下で複写又はプリントを続ける際に特に顕著となる。従来、帯電の均一化を図る為に、例えば、特開昭62-73277号公報、特開平3-35660号公報には、トナー粒子表面を樹脂で被覆する方法が提案されている。

【0010】しかし、これらの方法では、被覆層の層厚が厚い為に、確かに着色剤の影響は防止することが出来るものの、帯電制御性を有する成分を殆ど含有することが出来ない為に、トナーの帯電量の絶対値が小さくなってしまいう問題が見られた。

【0011】この為に、更に多段でトナー粒子表面を被覆する方法が、特開昭64-62666号公報、特開昭64-63035号公報、特公昭58-57105号公報で提案されているが、製造上、工程の複雑化を招き、コスト的に不利になる。この様な問題点を改良する為

に、帯電制御剤をトナー粒子表面に析出させる方法が、特開昭61-273558号公報、特開平5-134437号公報等に開示されている。しかし、この方法では、複写又はプリントを重ねる場合に起こるトナーの耐久性を考慮すると、荷電制御剤がトナー表面から脱離して耐久特性に問題を生じる様になる。

【0012】近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが市販され、解像力及び階調性はもとより、色ムラのない色再現性に優れた高画質が得られる様に成っている。

【0013】デジタルフルカラー複写機又はフルカラープリンタにおいては、色画像原稿をB（ブルー）、G（グリーン）及びR（レッド）の各フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20～70 $\mu$ mのドット径から成る静電荷像を、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）及びBk（ブラック）の各色トナー剤を用いる減色混合作用を利用して現像する。白黒複写機と比べて、多量のトナーを感光体から転写材に転写させる必要があること、高画質化に対応すべく微小ドットに対応したトナー粒子の微小粒径化が要求される。

【0014】将来のプリンターや複写機の高速化やフルカラー化に伴い、一層の低温定着性の向上も重要な要素となり、この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径のトナー粒子を製造することが出来る重合法トナーは好ましい。フルカラー複写機又はフルカラープリンタに搭載されるトナーは、定着工程で各色トナーが十分混色することが必要で、この時の色再現性の向上や、オーバーヘッドプロジェクター（以下OHPと表記）画像の透明性が重要である。更にカラートナーは黒トナーに比べて溶解性の良い低分子量の樹脂が好ましい。

【0015】黒トナーの離型剤として、定着時の耐高温オフセット性を向上させる目的でポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的結晶性の高いワックスが用いられている。しかしながら、フルカラー用のカラートナーにおいては、このワックスの結晶性が高い為に、OHPに出力した際に画像の透明性が低下する。

【0016】その為に、通常カラートナーの構成成分として、離型剤を添加せずに、加熱定着ローラーへシリコーンオイルの如きオフセット防止液を塗布せしめることで、耐高温オフセット性の向上を図っている。

【0017】この為に、定着後の転写材は、その表面に余分のシリコーンオイルが付着する為に、ユーザーがこれを取り扱う際に不快感を生じる場合があり好ましくない。

【0018】この為に、トナー粒子中に多量の低軟化点物質を含有せしめたオイルレス定着用のトナーの検討も行われているが、さらに低温定着性と透明性に優れ、同時に耐高温オフセット性を示すトナーが待望されてい



る。

【0019】この様な諸問題を解決する方法として、特開平1-230073号公報には、離型性を有する低軟化物質を含有する重合法トナーを用いたカラー画像定着方法が開示されている。低軟化点物質のトナー粒子表面への浸み出しに起因すると思われる耐久試験時のトナー現像特性の低下が発生しやすい。

【0020】トナー粒子表面への着色剤の露出や、低軟化点物質の浸み出しを防止する目的で、重合性単量体組成物中に極性重合体又は極性共重合体を添加することが、特開昭61-35457号公報に記載され、更に、特開平6-317925号公報には、トナー粒子表面に親水性外殻材を設けることが開示されている。

【0021】しかし、この方法を用いても、外殻を形成する材料が親水性である為に、高温下での現像特性に劣り、耐久性に劣る。さらに、外殻材による定着阻害を改善する為に、芯材の樹脂のガラス転移点を10〜50℃に設定するので、定着時に定着ローラーに転写材が巻き付き易くなる。

【0022】従って、重合法を用いて製造したトナー、特にカラー用トナーにおいて、現像特性と定着特性の両者に起因する問題を良好に解決したトナーが要望されている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0024】本発明の目的は、トナー粒子の内部、内層部及び外層部の機能分離性が向上している静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0025】本発明の目的は、摩擦帯電性に優れ、各環境においても安定した摩擦帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0026】本発明の目的は、高画像濃度とカブリの少ない高画質なトナー画像を形成し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0027】本発明の目的は、画像形成装置内でのトナー飛散が生じにくい静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0028】本発明の目的は、多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0029】本発明の目的は、混色性に優れ、良好な透光性を有するカラートナー粒子で形成されている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0030】本発明の目的は、上記トナーを生成するための製造方法を提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有しているトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、少なく

とも内部を形成している低軟化点物質と、該内部を被覆している内層と、該内部及び該内層を被覆している上層とを有し、該内部と該内層と該上層とが四三酸化ルテニウム及び四三酸化オスニウム染色法により識別し得る材料で構成されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0032】さらに、本発明は、重合性単量体、着色剤、低軟化点物質、極性基を有する樹脂及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を調製し、重合性単量体組成物を水系媒体中へ分散して重合性単量体組成物の粒子を生成し、粒子中の重合性単量体を重合してトナー粒子を生成し、低軟化点物質の吸熱メインピーク温度よりも5℃以上高く、極性基を有する樹脂のガラス転移温度よりも5℃以上高い温度に水系媒体を加熱し、次いで、毎分2℃以下の冷却速度で水系媒体を50℃以下に冷却し、トナー粒子を水系媒体から浮別してトナー粒子を生成するトナーの製造方法であり、該トナー粒子は、少なくとも、内部を形成している低軟化点物質と、該内部を被覆している内層と、該内部及び該内層を被覆している上層とを有し、該内部と該内層と該上層とが四三酸化ルテニウム及び四三酸化オスニウム染色法により識別し得る材料で構成されていることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明によれば、耐久性の向上や、トナー粒子表面の微細な帯電性の乱れを従来技術の様に重合体を用いて厚く被覆したり、荷電制御剤をトナー粒子表面に付着することで防止するのではなく、低軟化点物質から成る内部を、先ず内層で覆い、その内層を上層で更に被覆している。トナー粒子をエポキシ樹脂等によって包埋化し、更に、そのクロス切片を四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムとで染色して、後に透過型電子顕微鏡を用いて切片を観察したとき、内部、内層、及び上層を形成し得る材料をそれぞれ異なるものとして識別される材料によって構成することにより、各部分の機能分離が向上し、着色剤、荷電制御剤、及び低軟化点物質がトナー粒子内に内包化され、優れた現像特性と定着特性とを発揮する様になる。

【0034】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0035】本発明のトナー粒子の上層の厚さとしては、下記の測定方法に従って、透過型電子顕微鏡で0.01〜0.5μmの層として確認することが出来る場合に、本発明の効果を過不足なく発揮することが出来るので好ましい。上層の厚みが、0.01μm未満では、着色剤や低軟化点化合物を十分に覆うことが出来ず、また、0.5μmを超えると、定着性が低下する傾向がある。より好ましい厚さは0.05〜0.4μmである。

【0036】本発明において、トナー粒子の断面の形態を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ

樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、温度40℃で2日間放置して硬化させ、得られた硬化物をダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用いて薄片状のサンプルを切り出し、四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムを併用し、若干の結晶化度の違いに起因する染色を施し、その差を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて確認する。その代表的な一例の模式図を図1に示す。

【0037】本発明のトナー粒子は、水系媒体中で製造される懸濁重合法、乳化重合法、界面重合法、分散重合法、会合重合法の如き重合法で製造されたトナー粒子が好ましい。特に、内部又は中心部、或いは内層から四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムとによる染色によって識別し得る材料で、上層を形成することが必要である。

【0038】この様な上層用の材料としては、極性基を有する樹脂で、ガラス転移点が55～80℃であり、酸価1～35、より好ましくは5～35の樹脂が適している。極性基を有する樹脂は、重合性単量体組成物中に溶解せしめられ、次いで、重合性単量体組成物を水系媒体中でトナー粒子サイズの液滴へ造粒する工程で、トナー粒子となる液滴粒子の表面近傍に集まり、その後の重合工程及びゆっくりとした冷却工程によってトナー粒子の上層を好ましく形成する様になる。

【0039】従って、極性基を有する樹脂ガラスの転移点が55℃未満になると、トナーの上層の強度が低下し、転写性や耐久性に劣る様になる。一方、80℃を超えると、上層の強度が高くなり過ぎ、トナー粒子内部にある荷電制御剤の作用効果がトナー粒子表面に及ぶのを阻害しやすく、トナーの帯電安定性が低下し、現像特性が変動しやすい。更に、極性基を有する樹脂の酸価が1未満では、形成される上層の強度が低下し、転写性や耐

久性が低下し、酸価が35を超えると、トナー粒子表面に着色剤や低軟化点化合物が析出しやすく、好ましくない。

【0040】樹脂のガラス転移点の測定は、ASTMD3418-8に準拠して、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて行う。装置検出部の補正は、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正については、インジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/min.で測定する。樹脂の酸価の測定は、JIS-K-0070に準拠して行う。

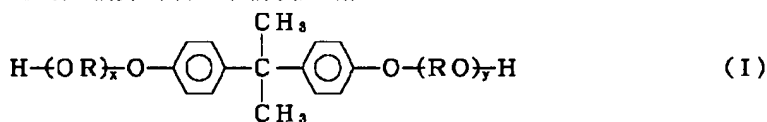
【0041】極性基を有する樹脂の添加量は、トナー粒子中の結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1～20重量部、より好ましくは2.5～15重量部の範囲である。1重量部未満では、トナー粒子の上層としての機能が低下し、20重量部を超えると、トナー粒子に形成される上層が過剰になり、トナーの帯電安定性が低下しやすい。

【0042】極性基を有する樹脂の中でも、ポリエステル樹脂又はその誘導体が好ましい。代表的なポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0043】ポリエステル系樹脂のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオヘンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、又は下記式(I)で表されるビスフェノール誘導体、又、下記式(II)で示されるジオール類等が挙げられる。

【0044】

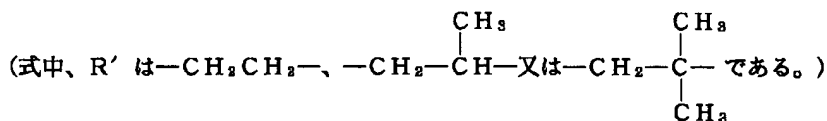
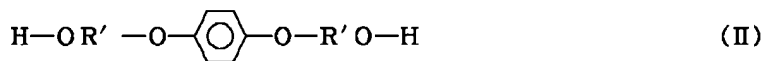
【外1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2～10である。)

【0045】

【外2】



【0046】全酸成分中50m.o.1%以上を含む2価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ア

ゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物等が挙げられる。グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコー

ル；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物の如き多価カルボン酸が挙げられる。

【0047】特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては、前記式(I)で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸又はその無水物類が挙げられる。

【0048】本発明のトナー粒子を生成するために使用することが出来る重合性単量体としては、ビニル系重合性単量体が挙げられる。例えばスチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ - $tert$ -ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチル、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $iso$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $iso$ -ブチルアクリレート、 $tert$ -ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $iso$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $iso$ -ブチルメタクリレート、 $tert$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0049】内層は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体によって構成される。これらのビニル系重合性単量体の中でも、内部又は中心部を形成する低軟化点物質を効率的に覆う為には、スチレン重合体若しくはスチレン-アクリル共重合体或いはスチ

レン-メタクリル共重合体が好ましい。

【0050】特に、これらの重合体の中でも、ガラス転移点が50℃を超えて100℃未満の重合体又は共重合体が好ましい。ガラス転移点が、50℃以下に成ると、定着時に定着ローラーの如き定着手段への付着力が高くなり、トナー画像を担持している転写材が定着手段から剥離しにくくなり、定着ローラー巻き付きという問題が生じやすい。さらに、トナー粒子全体の強度が低下して多数耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招きやすい。得られた定着画像を長時間重ね合わせて置くと、ガラス転移点が低い為に画像同士が貼り付くという問題も生じる場合がある。一方、ガラス転移点が100℃以上になると、定着不良という問題が生じ易くなる。

【0051】これらの重合体又は共重合体が、ゲルパミネーションクロマトグラフ(GPC)において、分子量10,000~50,000の領域にメインピークを有するものは、中心部に存在する多量の低軟化点物質を内包化することに優れている。内層を構成する重合体又は共重合体の分子量のメインピークが、10,000未満になると重合体又は共重合体の分子鎖間の相互作用が弱くなり、内部又は中心部を構成する低軟化点物質を十分に被覆することが出来ず、低軟化点物質に起因する現像特性の低下を招きやすい。一方、重合体又は共重合体のメインピークが分子量50,000を超えると、重合体又は共重合体の分子鎖の相互作用が強くなりすぎて、トナーの加熱加圧定着時における低軟化点物質のトナー粒子表面への浸み出しが不十分となり、定着温度が比較的低い場合には、定着不良と低温オフセット現象が生じ易くなる。

【0052】更に、分子量15,000~40,000にメインピークがあるスチレン重合体又はスチレン共重合体を用いると、トナー粒子が十分な強度を有し、優れた摩擦帯電特性を発揮するので、非常に優れた現像特性を示す様になる。十分なトナー粒子の強度によって、耐久試験後においても、トナーの劣化が生じにくく、安定した転写性や現像特性を維持できる。

【0053】重合体又は共重合体の分子量は、ゲルパミネーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。具体的なGPCの測定方法として、予めトナーをソックスレー抽出器を用いてトルエンで20時間抽出した後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留出せしめて抽出物を得、更に、必要により重合体又は共重合体は溶解し得ない有機溶剤(例えば、クロロホルム等)を用いて抽出物を十分に洗浄し、残留物をテトラヒドロフラン(THF)で溶解した溶液をボア径0.3 $\mu$ mの耐溶剤性をメンブランフィルターで濾過したサンプルを、ウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806及び807を連結し、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用いて分子量分布を測定する。

【0054】本発明の内部又は中心部を構成する材料としての低軟化点物質としては、ガラス転移点の測定と同様に、ASTM D3418-8に準拠して、測定されたDSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値が、55～120℃より好ましくは、60～90℃の値を示す化合物が好ましく、特に、DSC曲線の接線離脱温度が40℃以上の低軟化点化合物が一層好ましい。吸熱メインピークが、55℃未満であると、低軟化点物質の自己凝集力が弱い為に、トナー粒子の内部又は中心部を構成しづらく、トナー粒子の製造時にトナー粒子表面に低軟化点物質が析出し、現像特性に悪影響を与えやすい。更に接線離脱温度が40℃未満になると、トナー粒子の強度が低下し、耐久試験時の現像特性の低下を招き易い。得られる定着画像も、低軟化点物質の融点が高いことに起因して、べた付いた感じの画像になりやすい。

【0055】一方、吸熱メインピークが120℃を超えると、定着時に低軟化点物質が浸み出しにくく、低温定着性が低下する。更に、直接重合方法によりトナー粒子を生成する場合には、重合性単量体組成物中への溶解性が低下し、水系媒体中での重合性単量体組成物のトナー

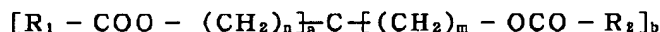
粒子径サイズへの液滴の造粒中に低軟化点物質が析出して造粒が困難となり好ましくない。より好ましくは、60～90、最も好ましくは60～85℃の範囲である。低軟化点物質のDSC吸熱曲線の模式図を図2に示す。さらに、低軟化点物質は吸熱メインピークの半値幅が10℃以内、より好ましくは5℃以内のシャープな溶融特性を有するものが良い。

【0056】低軟化点物質としては室温で固体の固体ワックスが好ましい。具体的には、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス、及びグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられる。下記一般構造式で示す炭素数が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するエステルワックスが、OHPの透明性を阻害せずに耐高温オフセット性に効果を有するので特に好ましい。本発明に好ましい具体的なエステルワックスの代表的化合物の構造式を以下に、一般構造式①～⑥として示す。

【0057】

【外3】

#### エステルワックスの一般構造式①



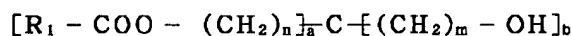
(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が10以上である基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時

に0になることはない。

【0058】

【外4】

#### エステルワックスの一般構造式②



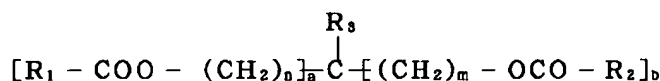
(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R<sub>1</sub>は炭素数が1～40の有機基を示しn及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になること

はない。)

【0059】

【外5】

#### エステルワックスの一般構造式③



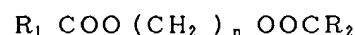
(式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは3以下であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基を示し、且つR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が10以上である基を示し、R<sub>3</sub>は炭素数が1以上の有機基を示し、n及びmは0～15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

#### エステルワックスの一般構造式④



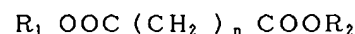
(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、且つR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

#### エステルワックスの一般構造式⑤



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

#### エステルワックスの一般構造式⑥



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、nは2～20の整数であり、且つR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0060】本発明で好ましく用いられるエステルワックスは、100℃で測定した溶融粘度が1～50mPa×secのものが好ましい。エステルワックスの溶融粘

度は、例えば、HAAKE社製のビスコテスターVT500を用いて測定する。溶融粘度が $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満になると、高温オフセット防止効果が低下し、多方、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、定着時にワックスが浸み出しにくく、低温定着性が低下する。

【0061】低軟化点物質の分子量としては、重量平均分子量(Mw)が300~1,500のものが好ましい。300未満になると低軟化点物質のトナー粒子表面への露出が生じ易く、1,500を超えると低温定着性が低下する。特に400~1,250の範囲のものが好

(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4mlを注入

【0064】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に当たっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0065】具体的な低軟化点物質の例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0066】

(1)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$

(2)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{OOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

(3)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

【0067】近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際においては、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、多量の低軟化点物質をトナー粒子に内包させることは好ましい。具体的には、低軟化点物質をトナー粒子中に5~30重量%添加することが好ましい。5重量%未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す場合がある。30重量%より多い場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子の合が起き易く、粒度分布の広いものが生成し易い。

【0068】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー粒子中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

【0069】これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが好ましい。例えば、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グア

ましい。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比( $M_w/M_n$ )が1.5以下になると、低軟化点物質のDSC吸熱曲線の極大ピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナーの特性が得られる。

【0062】低軟化点物質の分子量はGPCにより次の条件で測定される。

【0063】

ニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が挙げられる。負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸共重合体、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

【0070】これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合体単量体の0.1~10重量%が好ましい。

【0071】トナー粒子を重合法で製造する際に用いる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2,4-ジバレンニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレンニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤;ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体の0.5~20重量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

【0072】トナー粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、架橋剤や連鎖移動剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体の0.001~15重量%である。

【0073】水系分散媒体には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナの如き無機化合物の微粉体が挙げられる。

【0074】分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸、及びその塩、ポリメタアクリル酸、及びその塩、澱粉の如き有機化合物を使用しても良い。これらの分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0075】分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが細かい粒子を得る為に、水系分散媒体中にて該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸カルシウムの場合、高攪拌下においてリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合するとよい。

【0076】分散安定剤の微細な分散の為に、重合体単量体100重量部に対して0.001～0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進する為のものである。具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0077】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものを使用することが出来る。

【0078】例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、非磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

【0079】黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ等が挙げられる。

【0080】橙色顔料としては、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK等が挙げられる。

【0081】赤色顔料としては、ベンガラ、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドC、レーキッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリラントカーミン3B、エオキシシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ等が挙げられる。

【0082】青色顔料としては、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBG等が挙げられる。

【0083】紫色顔料としては、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等が挙げられる。

【0084】緑色顔料としては、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。

【0085】これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【0086】本発明で使用する着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対して1～20重量部用いるのが良い。黒色着色剤としては磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し30～150重量部用いるのが良い。

【0087】本発明の静電潜像現像用トナーを透光性カラートナーとして用いる場合の着色剤としては、以下に示す様な、各種及び各色の顔料も使用することが出来る。

【0088】例えば、黄色顔料としてはC. I. 10316 (ナフトールイエローS)、C. I. 11710 (ハンザイエロー10G)、C. I. 11660 (ハンザイエロー5G)、C. I. 11670 (ハンザイエロー3G)、C. I. 11680 (ハンザイエローG)、C. I. 11730 (ハンザイエローGR)、C. I. 11735 (ハンザイエローA)、C. I. 11740 (ハンザイエローRN)、C. I. 12710 (ハンザイエローR)、C. I. 12720 (ピグメントイエローL)、C. I. 21090 (ベンジジンイエロー)、C. I. 21095 (ベンジジンイエローG)、C. I. 21100 (ベンジジンイエローGR)、C. I. 20040 (パーマネントイエローNCR)、C. I. 21220 (バルカンファストイエロー5)、C. I. 21135 (バルカンファストイエローR)等が挙げられる。

【0089】赤色顔料としては、C. I. 12055 (スターリンI)、C. I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C. I. 12175 (リゾールファストオレンジ3GL)、C. I. 12305 (パーマネントオレンジGTR)、C. I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C. I. 21165 (バルカンファストオレンジGG)、C. I. 21110 (ベンジジンオレンジG)、C. I. 12120 (パーマネントレッド4R)、C. I. 1270 (パラレッド)、C. I. 12085 (ファイヤーレッド)、C. I. 12315 (ブリリアントファストスカーレット)、C. I. 12310 (パーマネントレッドF2R)、C. I. 12335 (パーマネントレッドF4R)、C. I. 12440 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12460 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12420

(パーマネントレッドF4RH)、C. I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C. I. 12490 (パーマネントカーミンFB)、C. I. 15850 (ブリリアントカーミン6B)等が挙げられる。

【0090】青色顔料としては、C. I. 74100 (無金属フタロシアニンブルー)、C. I. 74160 (フタロシアニンブルー)、C. I. 74180 (ファストスカイブルー)等が挙げられる。

【0091】本発明においては、重合法を用いてトナー粒子を製造する為に、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面の疎水化処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0092】染料を処理する好ましい方法として、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられる。得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質(例えば、オルガノシロキサン等)で処理を行ってもよい。

【0093】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合にはその中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属の粉末、若しくはマグネタイト、フェライトの如き硫性酸化鉄の粉末がある。

【0094】重合法を用いてトナー粒子を得る為に、磁性体の持つ重合阻害性や水相移行性等に注意を払う必要があり、必要により表面改質(例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理)を施しておいた方が好ましい。

【0095】トナー粒子の製造工程中、重合反応後半に昇温してもよく、更にトナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、反応後半又は重合反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。

【0096】懸濁重合法においては、重合性単量体組成物100重量部に対して水300～3,000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

|  |        |
|--|--------|
| スチレンモノマー   | 165重量部 |
| n-ブチルアクリレート  | 35重量部  |
| 銅フタロシアニン顔料   | 13重量部  |
| ポリエステル樹脂   | 7重量部   |
| (テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA-エチレンオキシド変性ビスフェノールA; 酸価13; ガラス転移点60℃ Mw12000, Mn5700) |        |
| 負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)   | 1重量部   |
| 低軟化点化合物〔エステルワックス(3)〕   | 25重量部  |

【0097】トナー粒子の内部又は中心部、内層及び外層の機能分離をより明確化するために、内部又は中心部を構成する低軟化点物質のDSC吸熱曲線の吸熱メインピーク温度より高く、内層を構成する重合体又は共重合体のガラス転移温度より高く且つ外層を構成する極性基を有する樹脂のガラス転移点よりも高い温度でトナー粒子を60分間以上(好ましくは、90～600分間)保持して加熱処理し、次いで毎分2℃以下(好ましくは、毎分1.5～0.25℃)の遅い冷却速度でゆっくりと冷却するのが良い。

【0098】したがって、あらかじめ低軟化点物質の吸熱メインピーク温度を測定し、極性基を有する樹脂のガラス転移温度を測定し、重合性単量体の組成及び組成比から生成される重合体又は共重合体の理論ガラス転移温度を算出しておくのが良い。

【0099】加熱処理温度は、低軟化点物質の吸熱メインピーク温度よりも5℃以上高く(好ましくは5～20℃高く)、重合性単量体組成物に添加される極性基を有する樹脂のガラス転移点よりも5℃以上高く(好ましくは、5～20℃高く)、合成される重合体又は共重合体の理論ガラス転移点よりも5℃以上高い(好ましくは、7.5～30℃高い)温度でおこなうのが良い。

【0100】更に高画質化の為に、トナーは重量平均径が4～8μmであり、個数分布における変動係数Aが35%以下であることが好ましい。重量平均径が4μm未満のトナーにおいては、カブリや転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く好ましくなく、トナーの重量平均径が8μm以上の場合には、感光体表面や転写材への融着が起き易く、トナーの個数分布における変動係数が35%を超えると更にその傾向が強まる。

【0101】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0102】実施例1

四つ口容器中にイオン交換水710重量部と0.1モル/リットルのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液850重量部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60℃に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液68重量部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

#### 【0103】

(DSCにおける吸熱メインピーク温度81℃、半値幅3℃、接線離脱温度50℃; Mw=700、Mw/Mn=1.2; 100℃における熔融粘度20cPa・s)

【0104】スチレンとn-ブチルアクリレートとから合成されるスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体の理論T<sub>g</sub>は59℃である。

【0105】上記混合物をアトライターを用いて3時間分散させた後、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4重量部を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、攪拌機の回転数を10,000rpmに維持しつつ5分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を70℃に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら10時間反応させて重合体粒子(トナー粒子)を得た。

【0106】次いで、容器内を温度90℃に昇温して300分間維持し、その後毎分1℃の冷却速度で徐々に30℃まで冷却した。容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめた。更に、ろ別、洗浄、乾燥して重量平均径が6.4μmであり、個数分布における変動係数が29%の電気絶縁性のシアン色のトナー粒子を得た。

【0107】得られたシアントナー粒子を四三酸化オスミウムと四三酸化ルテニウムとで染色し、TEMで確認した断面写真の模式図を図1に示す。低軟化点物質であるエステルワックスが中心部を構成し、中心部をGPCのピーク値が分子量23,000、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が62℃のスチレン-n-ブチルアクリル共重合体より構成された内層が覆い、その上を約0.15μmのポリエステル樹脂から構成された上層が被覆していた。

【0108】得られたシアントナー粒子に疎水性酸化チタン微粒子を2重量%外添して流動性に優れたシアントナーを得た。得られたシアントナー6重量部と、平均粒

径40μmのシリコン樹脂コートしたフェライトキャリア94重量部とを混合して二成分系現像剤を調製した。

【0109】上記二成分系現像剤を市販のOPC感光体を有するデビタルフルカラー複写機CLC-700を改造した改造機を使用してシアンカラーモードで、常温常湿、常温低温下で画像を複写して評価した。常温常湿下では、ドラム感光体表面からの転写効率は初期では97%であり、中抜け等の転写欠陥のない高い画像濃度の画像が得られた。5万枚の耐久試験を行ったが、転写効率は常に95%近くの値を維持し、初期と耐久試験後の画像性には大きな変化はなく、感光ドラム及び各部材へのトナーの融着の発生が認められなかった。常温低温下でもほぼ常温常湿下での結果を再現した。結果を表3及び4に示す。

#### 【0110】実施例2〜7及び比較例1〜5

用いる材料を表1に示すものとする以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を生成し、次いで二成分系現像剤を調製し、評価試験を行った。結果を表2、3及び4に示す。

#### 【0111】比較例6

重合温度を70℃でおこない、その後90℃に昇温し、90℃から毎分5℃の冷却速度で30℃まで冷却することを除いて実施例1と同様にしてトナー粒子を生成し、次いで二成分系現像剤を調製し、評価試験を行った。結果を表2、3及び4に示す。

#### 【0112】

#### 【表1】



表 1  
実施例及び比較例で用いた各々の材料の物性

|      | 低 軟 化 点 化 合 物    |      |       |            |           |           |         |       |
|------|------------------|------|-------|------------|-----------|-----------|---------|-------|
|      | エステルワックスのタイプ     | Mw   | Mw/Mn | クメイソニCビ吸1熱 | 溶媒吸熱クメイソニ | 溶媒吸熱クメイソニ | 100℃の粘度 | 添加量   |
| 実施例1 | ⑧                | 700  | 1.2   | 81℃        | 3℃        | 50℃       | 25mPa・s | 10重量% |
| 実施例2 | ⑧                | 450  | 1.1   | 67℃        | 3℃        | 43℃       | 12mPa・s | 25重量% |
| 実施例3 | ④                | 500  | 1.2   | 75℃        | 4℃        | 60℃       | 21mPa・s | 7重量%  |
| 実施例4 | ⑤                | 800  | 1.3   | 85℃        | 4℃        | 48℃       | 34mPa・s | 15重量% |
| 実施例5 | ⑧                | 1100 | 1.4   | 95℃        | 5℃        | 55℃       | 46mPa・s | 20重量% |
| 実施例6 | ③                | 360  | 1.6   | 73℃        | 6℃        | 38℃       | 8mPa・s  | 25重量% |
| 実施例7 | フィッシュアトロピッシュワックス | 1300 | 1.8   | 113℃       | 17℃       | 68℃       | —       | 10重量% |
| 比較例1 | —                | —    | —     | —          | —         | —         | —       | —     |
| 比較例2 | ポリエチレンワックス       | 2500 | 1.8   | 125℃       | 35℃       | 90℃       | —       | 3重量%  |
| 比較例3 | ⑧                | 700  | 1.2   | 81℃        | 3℃        | 50℃       | 25mPa・s | 10重量% |
| 比較例4 | ⑧                | 700  | 1.2   | 81℃        | 3℃        | 50℃       | 25mPa・s | 10重量% |
| 比較例5 | パラフィン            | 290  | 1.8   | 54℃        | 12℃       | 23℃       | 3mPa・s  | 35重量% |

【0113】

【表2】

表 2

|      | 内層用バインダー |             | 上層用ポリエステル樹脂 |    |          | トナー粒子の層構造 | 上層の厚さ(μm) | トナーの重量平均径(μm) | トナーの変動係数(%) |
|------|----------|-------------|-------------|----|----------|-----------|-----------|---------------|-------------|
|      | Tg(℃)    | メインピーク(分子量) | Tg(℃)       | 数値 | 添加量(重量部) |           |           |               |             |
| 実施例1 | 59       | 23,000      | 60          | 13 | 7        | 3層        | 0.13      | 6.4           | 29          |
| 実施例2 | 80       | 38,000      | 75          | 8  | 13       | 3層        | 0.36      | 6.7           | 28          |
| 実施例3 | 55       | 17,000      | 58          | 29 | 5        | 3層        | 0.09      | 6.5           | 30          |
| 実施例4 | 67       | 25,000      | 65          | 18 | 10       | 3層        | 0.17      | 6.2           | 27          |
| 実施例5 | 52       | 19,000      | 68          | 24 | 3        | 3層        | 0.07      | 6.0           | 21          |
| 実施例6 | 60       | 12,000      | 60          | 5  | 16       | 3層        | 0.44      | 5.8           | 32          |
| 実施例7 | 35       | 10,000      | 70          | 18 | 20       | 3層        | 0.48      | 7.8           | 36          |
| 比較例1 | 62       | 23,000      | 60          | 13 | 7        | 中心部なし2層   | 0.13      | 6.5           | 30          |
| 比較例2 | 62       | 23,000      | 60          | 13 | 7        | 中心部なし2層   | 0.13      | 8.2           | 39          |
| 比較例3 | 62       | 9,000       | —           | —  | —        | 上層なし      | —         | 9.5           | 42          |
| 比較例4 | 62       | 9,000       | 60          | 13 | 0.5      | 上層なし      | —         | 8.8           | 40          |
| 比較例5 | 47       | 8,000       | 52          | 2  | 1        | 上層なし      | —         | 9.3           | 41          |
| 比較例6 | 59       | 23,000      | 60          | 13 | 7        | 上層なし      | —         | 8.0           | 34          |

【0114】

【表3】

表 3  
各々のトナーの評価結果

|      | 常温常湿下 (23℃、60% RH) |     |             |     | 常温低湿下 (20℃、5% RH) |     |             |     |
|------|--------------------|-----|-------------|-----|-------------------|-----|-------------|-----|
|      | 初期 特性              |     | 50,000枚後の特性 |     | 初期 特性             |     | 50,000枚後の特性 |     |
|      | 画像濃度               | 転写性 | 画像濃度        | 転写性 | 画像濃度              | 転写性 | 画像濃度        | 転写性 |
| 実施例1 | 1.45               | 97% | 1.47        | 95% | 1.43              | 94% | 1.38        | 90% |
| 実施例2 | 1.44               | 93% | 1.43        | 89% | 1.38              | 90% | 1.40        | 88% |
| 実施例3 | 1.53               | 95% | 1.51        | 91% | 1.47              | 91% | 1.50        | 89% |
| 実施例4 | 1.48               | 92% | 1.45        | 90% | 1.45              | 93% | 1.39        | 88% |
| 実施例5 | 1.55               | 99% | 1.52        | 94% | 1.49              | 95% | 1.47        | 91% |
| 実施例6 | 1.35               | 87% | 1.33        | 85% | 1.32              | 83% | 1.30        | 81% |
| 実施例7 | 1.33               | 88% | 1.34        | 84% | 1.31              | 85% | 1.33        | 83% |
| 比較例1 | 1.55               | 98% | 1.51        | 97% | 1.48              | 95% | 1.46        | 89% |
| 比較例2 | 1.44               | 95% | 1.46        | 91% | 1.39              | 87% | 1.34        | 85% |
| 比較例3 | 1.23               | 78% | 1.28        | 70% | 1.25              | 73% | 1.21        | 68% |
| 比較例4 | 1.28               | 79% | 1.26        | 71% | 1.27              | 75% | 1.26        | 68% |
| 比較例5 | 1.22               | 74% | 1.18        | 65% | 1.17              | 69% | 1.23        | 63% |
| 比較例6 | 1.25               | 78% | 1.20        | 72% | 1.27              | 71% | 1.22        | 69% |

【0115】

【表4】

表 4

|      | 定 着 特 性 |           |                  | 耐久後のOPC感光体表面でのトナー融着の有無 |
|------|---------|-----------|------------------|------------------------|
|      | 低温定着性   | 高温耐オフセット性 | 定着ローラー巻き付きの発生の有無 |                        |
| 実施例1 | ○       | ○         | ○                | 無                      |
| 実施例2 | ◎       | ◎         | ○                | 無                      |
| 実施例3 | ○       | ○         | ○                | 無                      |
| 実施例4 | ○       | ○         | ○                | 無                      |
| 実施例5 | ○       | ○         | ○                | 無                      |
| 実施例6 | ○       | ○△        | ○                | 無                      |
| 実施例7 | ○△      | ○△        | △                | 軽微に発生                  |
| 比較例1 | ×       | ×         | ×                | 有                      |
| 比較例2 | ×       | △         | ×                | 有                      |
| 比較例3 | ○       | ○         | ○                | 軽微に発生                  |
| 比較例4 | ○       | ○         | ○                | 軽微に発生                  |
| 比較例5 | ○       | ○△        | △                | 有                      |
| 比較例6 | ○       | ○△        | △                | 軽微に発生                  |

## 【0116】画像濃度の測定

マクベス濃度計を用いて、SPI補色フィルターを用い、ベタ画像部を測定した。

## 【0117】転写効率の測定

転写効率は、50000枚の連続画像形成の初期と耐久後においてそれぞれ評価した。シアンユニットにおいて感光ドラム上に形成されたシアントナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度 ( $D_1$ ) をマクベス濃度計で測定した。次に再度シアントナー像を感光ドラム上に形成し、シアントナー像を記録材へ転写し、記録材上に転写されたシアントナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度 ( $D_2$ ) を同様に測定した。得られた画像濃度 ( $D_1$ ) 及び ( $D_2$ ) から以下の如く算出した。

【0118】転写効率 (%) =  $(D_2 / D_1) \times 100$

【0119】OPC感光体表面のトナーの融着の有無  
常温低温 (20℃, 5%RH) の環境下で5万枚の耐久試験後にOPC感光体表面のトナーの融着の有無を目視で観察した。さらに、ハーフトーン画像を画出して、トナーの融着による画像欠損が発生しているか否かを標準サンプルと対比して判断した。

## 【0120】低温定着性及び高温耐オフセット性の評価方法

市販のフルカラーデジタル複写機 (CLC-700, キヤノン製) の改造機を使用して転写紙 (80g/m<sup>2</sup>) 上に未定着トナー画像を形成した。次いで、オイル塗布

手段を有していない定着温度が調整できる加熱加圧ローラ外部定着器によって未定着トナー画像を転写紙にオイルレスで加熱加圧し、転写紙に定着画像を形成した。

【0121】外部定着器の定着ローラ (加熱ローラ) 表面がフッ素樹脂で形成され、加圧ローラ表面もフッ素樹脂で形成されているものを使用し、ニップ5.5mm、定着スピード120mm/secの条件で120乃至240℃の温度範囲を5℃間隔で定着試験をおこなった。

【0122】低温定着性は、定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をシルボン紙 (Lenz Cleaning Paper “dasper (R)” (Ozu Paper Co. Ltd)) で2回こすり、こすり前後の濃度低下率が10%未満になる温度を定着温度とし、低温定着性の評価に使用した。

【0123】低温定着性のランク：

◎：120℃≦定着開始温度≦140℃

○：140℃<定着開始温度≦160℃

○△：160℃<定着開始温度≦180℃

×：定着開始温度<180℃

一方、高温耐オフセット性は、定着画像及び定着ローラ表面を目視で観察し、高温オフセットの発生の有無を各温度で判定した。

【0124】高温耐オフセット性のランク：

◎：高温オフセットの発生温度≧210℃

○：200℃≦高温オフセットの発生温度<210℃

○△：190℃≦高温オフセットの発生温度<200℃

△：180℃≦高温オフセットの発生温度<190℃

×：高温オフセットの発生温度<180℃

【0125】定着ローラ巻き付きの評価方法

上記外部定着器を用いて、転写紙(80g/m<sup>2</sup>)の全面にベタ画像を定着して定着ローラに転写紙が巻き付き、温度を巻き付き開始温度とした。

【0126】定着ローラ巻き付きのランク：

○：巻き付き開始温度≧200℃

△：180℃≦巻き付き開始温度<200℃

×：巻き付き開始温度<180℃

【0127】実施例8乃至10

フタロシアニン顔料のかわりに、マゼンタ着色剤(C. I. ピグメントレッド122)17重量部、イエロー着色剤(C. I. ピグメントイエロー173)13重量部及び黒色着色剤(グラフトカーボンブラック)15重量部を使用することを除いて実施例1と同様にしてマゼンタトナー粒子、イエロートナー粒子及びブラックトナー粒子を生成した。結果を表5に示す。

【0128】次いで、実施例1と同様にして各色用の二成分系現像剤を調製した。

【0129】

【表5】

表 5

|       |         | 内層用バインダー |             | 上層用ポリエステル樹脂 |    |          | トナー粒子の層構造 | 上層の厚さ(μm) | トナーの重量平均径(μm) | トナーの変動係数(%) |
|-------|---------|----------|-------------|-------------|----|----------|-----------|-----------|---------------|-------------|
|       |         | Tg(℃)    | メインピーク(分子重) | Tg(℃)       | 酸価 | 添加量(重量部) |           |           |               |             |
| 実施例8  | マゼンタトナー | 59       | 22,000      | 60          | 13 | 7        | 3層        | 0.12      | 6.0           | 26          |
| 実施例9  | イエロートナー | 59       | 23,000      | 60          | 13 | 7        | 3層        | 0.14      | 6.3           | 29          |
| 実施例10 | ブラックトナー | 59       | 21,500      | 60          | 13 | 7        | 3層        | 0.12      | 6.1           | 27          |

【0130】実験例

実施例1のシアン用二成分系現像剤、実施例8のマゼンタ用二成分系現像剤、実施例9のイエロー用二成分系現像剤及び実施例10のブラック用二成分系現像剤を使用してフルカラーモードで画出し試験をおこなったところオリジナル画像に忠実なフルカラー画像が得られた。

【0131】また、定着ローラにシリコンオイルを塗布しなくともオフセット現象は発生しなく、さらに、普通紙に両面定着をおこなっても定着工程にトラブルは発生しなかった。

【0132】

【発明の効果】本発明のトナーは、耐久性の向上や、トナー表面の微細な帯電性の乱れを従来技術の様に重合体を用いて厚く被覆したり、荷電制御材をトナー粒子表面に付着することで防止するのではなく、低軟化点化合物

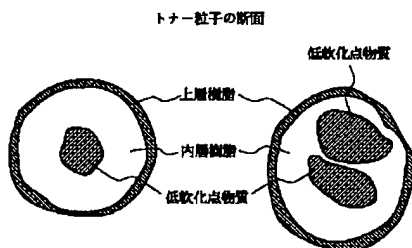
から成る内部又は中心部を、先ず内層で覆い、その内層を上層で更に被覆されている。そして、トナー粒子をエポキシ樹脂等によって包埋化し、更に、そのクロス切片を四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムとで染色して、後に透過型電子顕微鏡を用いて切片を観察したとき、内部、内層、及び上層を形成し得る材料をそれぞれ異なるものとして識別される材料によって構成することにより、本発明のトナーは着色剤及び低軟化点物質がトナー粒子内良好に内包化され、優れた現像特性と定着特性とを発揮することが出来る。

【図面の簡単な説明】

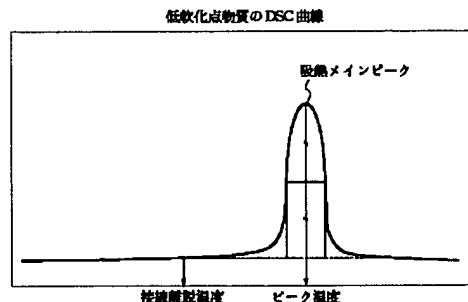
【図1】四三酸化ルテニウムと四三酸化オスニウムで染色したトナー粒子の断面を示す模式図である。

【図2】エステルワックスのDSC曲線模式図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

G03G 9/08

技術表示箇所

381

384

This Page Blank (use)